

5/34/1

010243286 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 95-144541/199519

Glass fibre woven cloth prodn. for laminated board - by  
removing binder and treating with titanium cpd. for good workability by  
punching and drilling

Patent Assignee: NITTO BOSEKI CO LTD (NITO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 7069683	A	19950314	JP 93237192	A	19930831	C03C-025/00	199519 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93237192 A 19930831

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 7069683	A		4			

JP 7069683 A

Abstract (Basic): JP 7069683 A

A woven cloth of glass fibres used for a laminated board is produced by removing binder or adhesive from a raw glass fibre woven cloth; and treating it with a titanium cpd. so as to lower the mechanical strength of glass fibres.

'WE-18W' (RTM, glass fibre woven cloth, Nittoboseki Corp.) was heated at 400 deg C for 20 hrs. to remove binder or adhesive. The cloth was immersed in a 1% cationic silane soln. dispersing 0.5% of titanium oxide powder with 0.3 micron average dia. After the soln. was squeezed, the cloth was dried.

USE/ADVANTAGE - For the prodn. of a glass fibre woven cloth which has a good workability for punching or drilling. Glass fibre woven cloth can be treated continuously. A Cu foil laminated circuit board using the new woven cloth has a good workability; the inside wall of a punched hole is quite flat.

Dwg.0/0

Derwent Class: A94; F03; L03; P73; V04; X12

International Patent Class (Main): C03C-025/00

International Patent Class (Additional): B32B-017/02; D03D-015/12;

D06M-101-00

BEST AVAILABLE COPY

DERWENT WPI (Dialog® File 351): (c) 1999 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

© 1998 The Dialog Corporation plc

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-69683

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 25/00				
B 3 2 B 17/02				
D 0 3 D 15/12		7199-3B		
// D 0 6 M 101:00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-237192

(22) 出願日 平成5年(1993)8月31日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72) 発明者 高橋 章一

福島県伊達郡飯野町字町畑14の6

(72) 発明者 山口 茂雄

福島県福島市蓬萊町35-13

(54) 【発明の名称】 積層板用ガラス繊維織物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 パンチング加工性に優れた積層板を得ることができるガラス繊維織物の製造方法。

【構成】 脱糊処理されたガラス繊維織物をチタン系化合物で処理することにより、織物を構成するガラス繊維の強度を低下させる。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脱糊処理されたガラス繊維織物をチタン系化合物で処理し、織物を構成するガラス繊維の強度を低下せしめることを特徴とする積層板用ガラス繊維織物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層板の基材として用いられるガラス繊維織物の製造方法に関し、特に、ドリリング又はパンチング加工性に優れた積層板を得ることができるガラス繊維織物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス繊維織物を補強基材とする積層板は、機械的特性、電気的特性、耐熱性、耐薬品性などにおいて非常に優れている。このため、電子機器、電気通信機などに使用される。例えば、電気絶縁用積層板や印刷回路用銅張積層板などである。これら積層板を補強する基材としては、ガラス繊維織物が主として用いられている。しかしながら、ガラス繊維織物を補強基材とする積層板はパンチング性やドリリング性が悪いという欠点がある。近年、印刷回路板の加工において、パンチング加工性は、パンチング品の外観的なものから、ひいてはパンチングプレスの能力や、金型の材質選定の基準となる重要な特性として加工性の良いものが要求されている。更に、両面板などの汎用品の分野においては、低コスト化の要求に対して加工費低減のため、加工時の重ね枚数の増加が指向され、更にパンチング性の良いものが要求されている。上述の事情に鑑み、例えば（ア）ガラス繊維織物をアルコキシシラン化合物が付着した状態で加熱する方法（特公昭63-5512号公報）、（イ）ガラス繊維織物を特定の温度で連続的に加熱処理する方法（特開平2-42785号公報）が提案されている。

【0003】しかしながら、（ア）の方法では、高温で長時間処理する必要がある、これを工業的に行うには、アルコキシシラン化合物の付着したガラス繊維織物を巻取り、これをパッチ式で加熱することが必要である。このため巻厚方向での表面層と内層との間、更に織物の幅方向での端部と中央部との間で熱履歴が異なるため、ガラス繊維の強度低下にバラツキを生ずる。また処理工程も連続でなく、作業能率及び経済性が悪いといった問題点がある。

【0004】一方、（イ）の方法では、極めて高温で処理するものであり、多大なエネルギーを必要とし、更に高温処理用の専用設備も必要になるといった問題点がある。この他、単に400℃以上の高温で長時間処理する方法もあるが、（ア）と同様の問題点がある。又、酸或いはアルカリの溶液中に浸漬する方法も考えられるが、強度低下の程度を制御するのが難しいほか、電気的性質などに悪影響を及ぼす可能性がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、パンチング性などの機械加工性に優れた積層板の製造に好適なガラス繊維織物を効率よく製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題に鑑み、鋭意研究した結果、脱糊処理されたガラス繊維織物をチタン系化合物で処理して、織物を構成するガラス繊維の強度を低下せしめることにより、上記課題の解決が可能であることを見出した。

【0007】本発明で処理されるガラス繊維織物の製造に使用されるガラス繊維は、ガラス長繊維であればフィラメント径や、集束本数などに制限はない。又、ガラスの組成も特に限定されるものでもなく、例えば、一般に電気絶縁板や、印刷回路板に用いられているアルカリ分の少ないEガラス、誘電率の低いDガラス、高強度ガラスのSガラスなどを挙げることができる。ガラス繊維織物の織り組織は、例えば、平織り、綾織り、朱子織りなどを挙げることができるが特にこれらに限定するものではない。ガラス繊維織物は、織り揚げりの状態では、一般にガラス繊維紡糸時に用いられる集束剤や、経糸整経時に用いられる経糸糊剤が付着している。本発明に用いられるガラス繊維織物は、これら集束剤や糊剤をヒートクリーニングや洗浄などの方法により脱糊する必要がある。

【0008】本発明で用いられるチタン系化合物としては、特に酸化チタンが望ましい。酸化チタンにはルチルタイプとアナターゼタイプがあるがいずれのタイプでも使用可能である。又、酸化チタンの粒径は、3 $\mu$ m以下のものであれば使用可能で、望ましくは、0.5 $\mu$ m以下のものが好適である。酸化チタンは水に分散させた形で使用に供され、分散性を良くするために、微量の界面活性剤の添加も可能である。脱糊処理されたガラス繊維織物は、酸化チタン分散液で処理される。この処理は、分散液中に織物を浸漬するか、分散液を塗布し、マングルで絞液、乾燥し、酸化チタンの付着量を所定量にコントロールする。脱糊処理されたガラス繊維織物は、通常はシランカップリング剤などにより表面処理され、マトリックス樹脂とガラス繊維間の結合力を高める。本発明のチタン系化合物による処理は、このシランカップリング剤による表面処理と同時に良いし、別に行っても良い。

【0009】ガラス繊維織物に付着せしめるチタン系化合物の付着量は、0.01～3重量%である。この範囲より小さい場合は、織物の強度低下の効果が発揮されず、この範囲より大きい場合は、付着量が増えても強度低下がほぼ一定になる。処理後の乾燥は、通常の乾燥条件で行えば良く、例えば、乾燥温度は80～150℃、乾燥時間は、20秒～10分程度で、乾燥速度及びガラス繊維織物の種類などを考慮して適宜選定すれば良い。

なお、ガラス繊維の強度をどの程度低下させるかは、得られる積層板の機械的強度、パンチング性、その他の特性及び積層成形工程での適合性が満足されるものであれば、特に限定されない。得られるガラス繊維の強度が高すぎるとパンチング性が悪く、低すぎると後工程の表面処理工程やプリプレグ工程での作業性に不都合を生じる。

#### 【0010】

【作用】ガラス繊維は本来機械的強度に優れているため、補強材として多用されている。ガラス繊維織物で補強された積層板は、曲げ強度や引っ張り強度が大きく、また寸法安定性なども良い。しかし、この補強材として優れていることが例えば、積層板にパンチングやドリリングなどの機械的加工を行う場合には、パンチング圧力を高くする必要が生じたり、金型の材質をより硬度の大きいものにする必要が生じたりするなどのマイナスの作用をもたらす。本発明のチタン系化合物で処理したガラス繊維織物は、ガラス繊維が本来もっている強度をある程度犠牲にして、積層板のパンチング性を改良し、機械的特性とのバランスを取ったものである。

#### 【0011】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。なお、その前に本明細書における特性値の測定法を記述する。

<引張り強度> JIS R3420 5.4「ガラス繊維一般試験方法」に準じて測定した。処理後の織物について、長さ方向で中央部を100mm間隔で10ヶ所サンプリングし測定した。値は平均値±標準偏差で表示した。

<パンチング性>得られた銅張り積層板に、パンチング径6mm、刃長3mm、送り速度100mm/minでパンチングし、層間剥離の有無を評価した。

<内壁粗さ>得られた銅張り積層板について、条件をパンチング性の場合と同じにしてパンチングした場合の穴内壁の粗さを顕微鏡により観察した。

【0012】<実施例1>ガラス繊維織物 WE-18W [日東紡績(株)製、ECG 75 1/0使い、経密度41本/25mm、緯密度32本/25mm] を4

00℃で20時間ヒートクリーニングし付着糊剤を除去した。ついでカチオンシラン1.0%の水溶液に、酸化チタン(平均粒径0.3μm)0.5%を分散させた処理液に前記ガラス繊維織物を浸漬し、マングルで絞液後乾燥して処理織物を得た。処理ガラス繊維織物の引張り強度を測定し、結果を表1に示す。この処理織物に下記配合組成のエポキシ樹脂ワニスを含浸させ、160℃で乾燥してプリプレグを作成した。

樹脂ワニスの配合組成

エポキシ樹脂	100部
ジアンジアミド	3〃
ベンジルジメチルアミン	0.2〃
メチルセロソルブ	20〃
ジメチルホルムアミド	20〃
メチルエチルケトン	80〃

得られたプリプレグ3枚を積層し、更に両側に厚さ35μmの銅箔を重ね合わせて、170℃、40kg/cm<sup>2</sup>で60分間加熱加圧して、厚さ1.6mmの銅張り積層板を得た。この積層板について、パンチング性及びパンチング後の内壁粗さを測定、結果を表1に示す。

【0013】<実施例2>実施例1において、チタン系化合物の濃度を1.0%としたほかは、実施例1と同様にして、処理織物及び銅張り積層板を得た。

<実施例3>実施例1において、チタン系化合物の濃度を2.0%としたほかは、実施例1と同様にして、処理織物及び銅張り積層板を得た。

<比較例>実施例1において、ヒートクリーニングしたガラス繊維織物をチタン系化合物で処理することなく、カチオンシラン1.0%水溶液に浸漬し、絞液後乾燥して処理織物を得た。更に、実施例1と同様にして銅張り積層板を作成した。

【0014】実施例2、3及び比較例で得たガラス繊維織物と銅張り積層板についても実施例1と同様に引張り強度、パンチング性、内壁粗さを測定し、結果を表1に示す。

#### 【0015】

#### 【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例
引張強度 (kg/25mm)	たて	55	52	46	80
	よこ	52	45	38	55
パンチング加工		△	○	○	×
内壁粗さ		△	○	○	×

表1中のパンチング加工性、内壁粗さの判定基準については、ASTM D617 "Punching Quality of Phen

olic Laminate Sheets”を参考にして以下の基準を作成  
○；きれいにパンチングされている。

×；大きくエッジが欠けクラックが入っている。

△；その中間

【0016】

【発明の効果】本発明の方法により得られたガラス繊維  
織物を用いて製造された銅張り積層板は、パンチング加  
工性が従来品に比べて優れており、パンチング孔の内壁

粗さの平滑度も良い。また、パンチング加工時の加工枚  
数も増やすことができる。なお、本発明の製造方法は、  
ガラス繊維織物を連続的に処理することができること、  
及び、高温を使わずに処理することができるため、実施  
の際に特別の装置を必要とせず、一般に使用されている  
ガラス繊維処理装置で十分処理可能である。従って容  
易に、かつ、効率的に実施することができる。